

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-190739

出 願 人

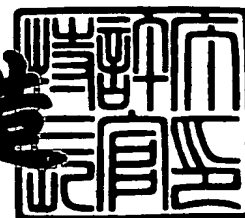
Applicant (s):

株式会社クラレ

2001年 3月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3014037

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00376RP00

【提出日】 平成12年 6月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 71/44

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 小松 賢作

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 石井 重信

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 佐藤 芳雄

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 中原 清一

【特許出願人】

    【識別番号】 000001085

    【氏名又は名称】 株式会社クラレ

    【代表者】 松尾 博人

    【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008198

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 1 9 0 7 3 9

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 浄水の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水源からの原水を分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の分離膜で濾過する工程を含むことを特徴とする浄水の製造方法。

【請求項 2】 水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の分離膜で濾過することを特徴とする浄水の製造方法。

【請求項 3】 水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、沈殿処理または加圧浮上処理により懸濁物質を分離させた処理液を分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の分離膜で濾過することを特徴とする浄水の製造方法。

【請求項 4】 水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、沈殿処理または加圧浮上処理により懸濁物質を分離させた処理液を砂濾過し、その後、分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の分離膜で濾過することを特徴とする浄水の製造方法。

【請求項 5】 水源からの原水を砂濾過し、その後、分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の分離膜で濾過することを特徴とする浄水の製造方法。

【請求項 6】 水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、砂濾過し、その後、分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の分離膜で濾過することを特徴とする浄水の製造方法。

【請求項 7】 分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の分離膜での濾過前または濾過後に、オゾン処理、活性炭処理、塩素殺菌処理のいずれか 1 つ以上の処理を行う請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の浄水の製造方法。

【請求項 8】 分離膜が中空糸膜である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の浄水の製造方法。

【請求項 9】 気体を使用して、所定の時間毎に分離膜の逆洗を行う請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の浄水の製造方法。

【請求項 10】  $60^\circ\text{C}$  以上の温水を使用して所定の時間毎に分離膜の逆洗を行う請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の浄水の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分離膜による分離操作によって浄水を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

選択透過性を有する分離膜を用いる分離操作技術の進展はめざましく、各種用途で実用化されている。代表的な用途の例として、超純水の製造、医薬品の製造、醸造製品の除菌・仕上げ、水道・飲料水の製造が挙げられる。これらの用途では、水のファイン化（高度処理）や安全性向上、精度向上などの要求があり、これを実現するものとして分離膜を用いる分離操作技術が普及したものである。

【0003】

これら用途の中で水道の製造分野では、例えば平成8年に埼玉県越生町で発生したクリプトスポリジウム症の集団発生の問題、主に大都市で発生している水源の水質悪化にともなう「まずい水道水」の問題を受けて、水に対する安全性向上や水質改善の要求が年々高まってきている。

【0004】

現在、一般に、飲料水は原水の凝集沈殿と砂濾過とを組み合わせた浄化設備で製造されている。しかし、このような設備では、安全性に関して必ずしも信頼性があるとは言い切れない。これに対し、分離膜を用いた濾過技術によれば、砂濾過の1/100以下の精度で濾過物質を分離することができ、はるかに高い信頼性を有する。このため、最近では簡易水道を中心に、従来の砂濾過設備から膜濾過設備へ転換する所が増えてきており、新しい浄水技術として膜濾過技術の実用化が進められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、膜濾過技術には、砂濾過であれば単位面積当たりの濾過が非常に高く（緩速濾過で $3 \sim 10 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{d}$ 、急速濾過では $120 \sim 1500 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{d}$ ）、低コストで水を浄化することができるのに対して、現在の分離膜では、単位面積当たりの濾過速度が砂濾過に比べて極めて低い（ $0.5 \sim 2 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{d}$ ）ため造水コストが高いという問題がある。

## 【0006】

膜濾過による濾過速度が砂濾過に対して圧倒的に低い原因として、分画粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の精密濾過膜や限外濾過膜が主流である従来の分離膜では、分画粒子径が小さいために純水透過速度がもともと低い上、水中に存在する不純物や懸濁物質のほとんどが分離膜でトラップされ、不純物等の抵抗でさらに低くなってしまうことが推定されている。これに対し、砂濾過の分画精度は $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度であり、もともとの純水透過速度が高く、さらに水中に不純物や懸濁物質が存在しても、大きさが $5\mu\text{m}$ 以下であれば透過してしまうことから、不純物等の抵抗を受けにくく、高い濾過速度を維持することができる。

## 【0007】

大都市圏などの一部除いて、現在の凝集沈殿と砂濾過とを組み合わせた浄化設備で水質的に十分であり、精密濾過や限外濾過領域の水質が必ずしも必要ではないところも多いと思われる。また、水道水以外の用途では砂濾過だけで水質的には十分要求が満足され、精密濾過や限外濾過領域の水質が必要とされない用途も多いと推定される。しかし、分離膜は砂濾過と比較して次のような利点があり、造水コストが改善できれば、砂濾過に変わる新しい濾過技術として急速に普及するものと思われる。

## 【0008】

- ① 分離精度がシャープなため、原水水質に左右されず、安定した濾過液が得られ、安全性も高い。
- ② 砂の入れ替えなど煩雑なメンテナンスが少なく廃棄物も少ない。
- ③ 砂濾過であれば分画精度を改善させるために凝集沈殿処理が必要であるが、分離膜濾過であれば凝集沈殿処理を省略するか、簡素化することができ、システムの省スペース化や処理工程の単純化が図れる。
- ④ 濾過液回収率が高く逆洗排水が少ないため、逆洗廃液処理が簡単になる。

## 【0009】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたもので、高い水質の浄水を低い造水コストで安定して製造することができる浄水の製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 0 】

## 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決する本発明の浄水の製造方法は、分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過する工程を含み、下記のいずれかの特徴を有するものである。河川、湖沼、地下水などの原水は、その種類によって混在する不純物（例えば、クリプトスポリジウム、ジアルジアなどの原虫類・微生物類、藻類、砂などの無機微粒子、酸化鉄などの金属酸化物）の種類や量が異なる。要求される水質レベル、除去目的物質、設備設置に要する費用など考慮して本件各発明のいずれかの方法を適宜選択して、これらの不純物を除去し、飲料用、工程用、原料用、冷却用などの種々の用途に適合した浄水を得ることができる。

- (1) 水源からの原水を分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で直接濾過する。
- (2) 水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過する。
- (3) 水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、沈殿または加圧浮上により懸濁物質を分離させた処理液を分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過する。
- (4) 水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、沈殿または加圧浮上により懸濁物質を分離させた処理液を砂濾過し、その後、分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過する。
- (5) 水源からの原水を砂濾過し、その後、分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過する。
- (6) 水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、砂濾過し、その後、分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過する。

## 【 0 0 1 1 】

本件各発明でいう分画粒子径とは、中空糸膜による阻止率が90%である粒子の粒子径（S）のことをいい、異なる粒子径を有する少なくとも2種類の粒子の阻止率を測定し、その測定値を元にして下記の近似式（1）において、Rが90となるSの値を求め、これを分画粒子径としたものである。

$$R = 100 / (1 - m \times \exp(-a \times \log(s))) \quad \dots (1)$$

上記の式中、 $a$  及び  $m$  は中空糸膜によって定まる定数であって、2 種類以上の阻止率の測定値をもとに算出される。

## 【 0 0 1 2 】

## 【発明の実施の形態】

一般的な分離膜の分画粒子径は  $0.2 \mu\text{m}$  以下であり、原水中の不純物の大部分が分離膜で阻止されるため、懸濁物質の多い原水であると分離膜の表面や内部に懸濁物質が堆積して流量低下を起こしてしまう。本件各発明では、分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の分離膜を用いることで、目詰まりによる流量低下を大幅に抑え、高い濾過速度を発現・維持する。

## 【 0 0 1 3 】

分画粒子径の大きさは、目的、用途に応じて適宜選択することができる。例えば、水道水中のクリプトスポリジウムやジアルジアなどの原虫類の除去が目的であれば、これらの粒径は  $4 \sim 5 \mu\text{m}$  であるため、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$  の分画粒子径を有する分離膜を使用すれば良い。また、 $5 \mu\text{m}$  以上の懸濁微粒子の除去が目的であれば、 $4 \sim 5 \mu\text{m}$  の分画粒子径を有する分離膜を使用すれば良い。除去しようとする物質にできるだけ近い大きさの分画粒子径を有する分離膜を選定することが、高い濾過速度を得るために効果的である。

## 【 0 0 1 4 】

分離膜による濾過を長時間継続すると目詰まりによる濾過速度の低下を引き起こす。砂濾過の場合は、大量の逆洗水を濾過の流れとは反対の方向に流して、堆積している懸濁物質を剥離させて洗浄することが一般的である。分離膜による濾過の場合もこれと同様に一定時間毎に逆洗処理を行う必要があるが、逆洗水の量は砂濾過に比べ遙かに少なく済む。逆洗方法としては、例えば透過液を通常の反対方向に流す透過液逆洗や、原水側に空気を送り込んでバブリングさせるバブリング洗浄、濾過液側から原水側にガスを透過させることによって逆洗を行うガス逆洗などが挙げられる。これらの中で、ガス逆洗は気体の噴出効果と中空糸膜が振動してこすれ合う効果とが相まって懸濁物質を効率的に除去することができるので好ましい。このような逆洗は、一定時間毎に自動的に逆洗を行うようシステム化すれば、運転の維持管理が容易となる。



## 【 0 0 1 5 】

中空糸膜がポリスルホン系などの耐熱性の高い素材からなるときは、一定時間毎に60℃以上の温水を循環することで濾過性能を回復させることも可能である。原水にバクテリアなどの有機性の懸濁物質が多く含まれており、殺菌剤などの投入ができない用途においては、温水を循環することによる洗浄は有効な手段である。また、分離膜の洗浄に一般的に行われているアルカリや酸による化学洗浄を行うことも可能である。

## 【 0 0 1 6 】

上記の(2)～(4)、(6)の各発明において、凝集剤とは、懸濁物質を凝集させて懸濁物質の沈降性、浮遊性、浮揚性、濾過性などを変える働きを有するものである。凝集剤として、ポリ塩化アルミニウム、硫酸バンド、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、塩化亜鉛などの無機塩類、硫酸、塩酸、炭酸ガスなどの酸類、炭酸ナトリウムや石灰、水酸化ナトリウムなどのアルカリ類、電解水酸化アルミニウム、カオリン、ベントナイト、活性シリカなどの固体微粉や、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド、デンプン、ゼラチン、アルギン酸ナトリウム、マレイン酸共重合体塩、ポリビニルピリジン塩酸塩などの有機高分子凝集剤を用いることができる。これらの凝集剤の種類やその添加量は、原水中の懸濁物質の種類、量、用途、目的に応じて適宜選択すれば良い。凝集処理装置の種類やその運転方法、処理条件(温度、時間、pH調整など)は公知のものの中から適宜適用することができる。凝集剤を用いて凝集処理を行うことにより、分離膜の分画粒子径よりも小さな懸濁物質を凝集させて、これを除去することが可能であり、より清澄な浄水を得ることが可能となる。また、凝集剤を添加することによって懸濁物質のケーキ抵抗が小さくなり、凝集剤を添加しない場合と比較して濾過速度が大幅に向上することもある。

## 【 0 0 1 7 】

上記の(3)、(4)の各発明において、沈殿処理とは、凝集剤で凝集されたフロックを沈殿させ上澄み液のみを取り出すことでフロックを除去することであり、加圧浮上処理とは、微細なエアールなどを用いて凝集されたフロックを水面上に浮かして分離除去することである。これらの前処理を行うことで分離膜に導入

される液中の懸濁物質の量が少なくなることから、高い濾過速度で、長期間安定して濾過しやすくなる。懸濁物質が多く凝集剤の添加量を多くしなければならない場合に、(3)、(4)の各発明を適用することが有効である。

## 【0018】

上記の(4)の発明において、原水を凝集処理した後、さらに沈殿処理または加圧浮上処理をした処理液を砂濾過を行うことによって大部分の懸濁物質を除去することができる。このような処理工程は、例えば水道水の製造にも用いられている。大部分の懸濁物質を除去した後、さらに分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過することによって、水質を向上させる他に、分画性がシャープである分離膜の特徴を生かして、砂濾過では完全に除去が難しい物質、例えばクリプトスポリジウムやジアルジアなどの原虫類を除去することができるという安全性の向上や、砂濾過後の水質の変動をより少なくするという水質安定化などのより一層重要な効果が奏される。

## 【0019】

また、上記のいずれの方法においても、分離膜を用いた濾過処理の前または濾過処理の後の任意の段階でオゾン処理、活性炭処理、塩素殺菌処理のいずれか1つ以上の処理を行っても良い。有機物を分解させたり細菌類を死滅させたりする必要がある場合にオゾン処理を利用すればよく、有機物を吸着除去する必要がある場合に活性炭を使用すればよい。細菌類を死滅させる必要がある場合には、塩素殺菌処理をしても良い。これらの処理を組み合わせることによって、水質の優れた浄水を得ることができるだけでなく、濾過速度が向上することもある。オゾン処理、活性炭処理、塩素殺菌処理を組み合わせた浄水の製造方法の工程例を以下に示す。

①オゾン処理→活性炭処理→分離膜濾過→塩素殺菌

②凝集処理→沈殿処理→砂濾過→活性炭処理→塩素殺菌→分離膜濾過

③凝集処理→砂濾過→分離膜濾過→塩素殺菌

## 【0020】

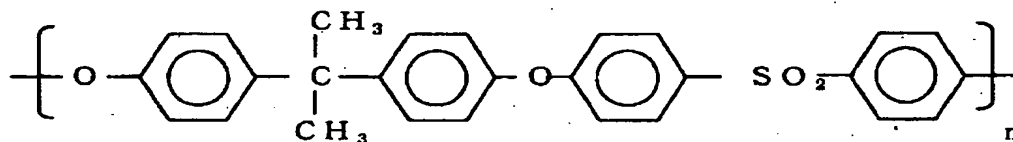
本件各発明で用いられる分離膜の種類は、平膜、管状膜、中空糸膜など特に限定されないが、中空糸膜は単位膜面積当たりのスペースを最もコンパクトに出来

る特徴があり、特に処理量の大きな用途において有利である。本発明に使用される分離膜を中空糸膜を例にとって説明する。中空糸膜の分画粒子径は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、また純粋透過速度が $30000 \text{ L}/\text{m}^2/\text{hr}/100 \text{ kPa}$ が以上であることが好ましく、更に分画粒子径が $2 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、純水透過速度が $100000 \text{ L}/\text{m}^2/\text{hr}/100 \text{ kPa}$ 以上であることがより好ましい。上記の純水透過速度は、有効長が $3 \text{ cm}$ の片端開放型の中空糸膜モジュールを用いて、原水として純水を利用し、濾過圧力が $50 \text{ kPa}$ 、温度が $25^\circ\text{C}$ の条件で中空糸膜の外側から内側に濾過（外圧濾過）して時間当たりの透水量を測定し、単位膜面積、単位時間、単位圧力当たりの透水量に換算した数値を示す。

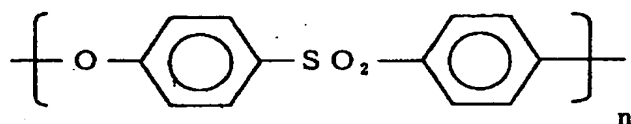
## 【0021】

中空糸膜の素材は特に限定されず、セルロース系ポリマー、アクリロニトリル系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、塩ビ系ポリマー、フッ素系ポリマーなどの素材やこれらの変成ポリマーや混合体を用いられる。これらの中では、耐熱性、耐酸・アルカリ性、強度物性、耐酸化剤性に優れた多孔質中空糸膜が得られるため、ポリスルホン系ポリマーを用いることが好ましい。ポリスルホン系ポリマーの代表例として、次の一般式（I）または（II）で表されるような繰り返しユニットを有するものが挙げられる。

## 【化1】



【化 2】



【0022】

ベースとなる膜素材に、例えば水濡れ性や耐汚染性などの機能性を付与するために親水性高分子を含有しても良い。親水性高分子の例として、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・酢ビ共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸などやこれらの変性ポリマーが挙げられる。該親水性高分子の中では、変成物が多数存在するポリビニルアルコールが目的に応じた機能性を付与しやすい点で好ましい。ベースポリマーの特性を阻害せず機能性を付与できる範囲とするために、親水性高分子の含有量は1～10wt%の範囲が好ましい。ポリスルホン系ポリマーであるベースポリマーに1～10wt%の親水性高分子（特にポリビニルアルコール系ポリマー）を含有することが好ましい。水濡れ性などの機能性を付与するためにベースポリマーに親水性高分子を含有させる場合は、原液に親水性高分子を添加することができる。

【0023】

中空糸膜の構造は、内部が網目状構造、ハニカム状構造、微細間隙構造などの微細多孔質構造を有している。中空糸膜内部には、いわゆるフィンガーライク状構造やボイド構造があっても良い。中空糸膜内部の微細多孔質構造が、分画粒子径および純水透過速度を決定する。中空糸膜の内径は、一般に0.2～3mm、外径は0.4～5mmである。

【0024】

分画粒子径が1～10μmの中空糸膜は、中空糸膜を構成する素材のベースポリマー、添加剤、これらの共通溶媒および該共通溶媒に不溶で液中で均一に分散

した平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の微粉体からなる原液と中空糸を形成するための注入液を用い、乾湿式紡糸法または湿式紡糸法によって中空糸を形成する工程と、紡糸後の中空糸を該ベースポリマーを溶解せず、上記微粉体を溶解する抽出液に浸漬して、上記微粉体を抽出除去する工程とを含む方法により製造することができる。ベースポリマーの濃度は、中空糸膜として十分な強度が得られ、かつ貫通孔が形成されるような範囲に決められる。ベースポリマーの種類によって異なるが、一般には、 $5 \sim 40 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $15 \sim 25 \text{ wt} \%$ である。

## 【 0 0 2 5 】

添加剤を添加することによって、原液の相分離を促進させることにより大きな孔径の中空糸膜を得ることができる。添加剤は液体でも固体でも良く、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、エタノール、プロパノール、グリセリンなどのアルコール類、ブタンジオールなどのジオール類、塩化リチウム、硫酸マグネシウムなどの無機塩類やこれらの混合物を例示することができる。添加剤の添加量は添加剤の種類により異なるが、ベースポリマー、添加剤および両者の共通溶媒のみを溶解した場合には相分離を起こすが、これに微粉体を混合することで相分離が抑えられて紡糸が可能な均一な原液となるような添加量であることが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

ベースポリマーと添加剤を共に溶解するものであれば、共通溶媒の種類に特に制限はなく、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどを挙げることができる。

## 【 0 0 2 7 】

共通溶媒に不溶な微粉体としては、例えば酸化珪素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム等の金属酸化物、珪素、亜鉛、銅、鉄、アルミニウムなどの金属微粒子、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等の無機化合物などを例示することができる。ベースポリマー、添加剤等の種類に応じて、微粉体の種類や添加量を適宜決めれば良い。溶液中で微粉体同

土の分子間力が強く、凝集作用を起こしやすいものを微粉体として選定することが好ましい。中でも酸化珪素微粉体（シリカパウダー）が、平均粒径が小さく、かつ各種の粒径のものが市販されており、さらに紡糸原液中に分散させやすく凝集性を有する点で最良である。微粉体の平均粒径の大きさは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。微粉体の平均粒径の大きさが $1 \mu\text{m}$ 未満では、大きな分画粒子径を有する中空糸膜を得ることが困難である。平均粒径が $5 \mu\text{m}$ を越えるような大きな微粉体を用いる場合には、平均粒径が大きくなるにつれて微粉体同士の凝集作用が弱くなるために、ボイドの大きな不均質な中空糸膜ができやすくなる傾向になる。このため、平均粒径の小さな粒子を適宜混合したり、添加量を多くして微粉体の凝集作用をより有効に活用するなどの調製をする必要がある。ここで、「不溶」とは、紡糸原液の溶解温度においてその溶解度が $0.1 \text{ g (微粉体)} / 100 \text{ cc (溶媒)}$ 以下であることをいう。

## 【 0 0 2 8 】

以上の組成からなる紡糸原液を、通常は脱泡した後に、2重環構造のノズルから吐出し、次いで凝固浴に浸漬して中空糸膜を製膜する。製膜方法に関しては、ノズルから吐出された紡糸原液を、一旦、一定長の空気中を通し、しかる後に凝固浴中に導入する乾湿式紡糸法でも、ノズルより吐出された紡糸原液を直接凝固浴中に導入する湿式紡糸法でもいずれでも良い。乾湿式紡糸法によることが、中空糸膜の外面構造の制御が容易であり、また、透水性の高い中空糸膜を製造することが可能である点で好適である。

## 【 0 0 2 9 】

中空糸膜の紡糸にあたっては、通常、ノズルから吐出された紡糸原液の形状を中空糸状に保持する目的で、2重環構造ノズルの内側に注入液が導入される。注入液の凝固速度を制御することで中空糸膜の内面構造を制御することができる。注入液は原液の溶媒と混和し、かつベースポリマーに対して凝固能力を有するものであれば特に制限はなく、水、水と溶媒の水溶液、アルコール類、グリコール類、エステル類や水や溶媒との混合物が挙げられる。また、注入液中にポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性親水性高分子を添加することによって、凝固段階での拡散によって親水性高分子を中空糸膜の内表面あるいは

中空糸膜全体にコーティングすることが可能である。凝固液には、注入液と同様な組成の液が用いられる。

#### 【 0 0 3 0 】

乾湿式紡糸法では、ドライゾーンの長さ、温度、湿度などにより得られる中空糸膜の外表面構造が決定される。ドライゾーンの長さを長くするか、あるいはドライゾーンの温度又は湿度を高くすると相分離が進み外表面に形成される微孔の孔径は大きくなる傾向がある。ドライゾーンの長さが短く、例えば 0.1 cm であっても、ドライゾーンを経ない湿式紡糸法による場合とは全く異なった外表面構造の中空糸膜が得られる。なお、ドライゾーンを長くしすぎると紡糸安定性に影響を与えるので、通常 0.1 ~ 200 cm、好ましくは 0.1 ~ 50 cm の範囲に設定される。

#### 【 0 0 3 1 】

凝固浴で凝固した中空糸膜中には、共通溶媒、添加剤及び多量の微粉体を含有している。これらは、紡糸工程中、あるいは一旦巻き取られた後に、以下の操作によって中空糸膜から除去される。まず、中空糸膜中に残存する共通溶媒及び添加剤を水洗または、40 ~ 90℃ の温水洗によって抽出除去する。中空糸膜中に親水性高分子を残存させる場合は、上記の洗浄操作の後、必要に応じて親水性高分子を物理的または科学的に架橋構造化する。架橋構造化の方法は、親水性高分子の種類に応じて公知の方法を選択すればよい。例えば、親水性高分子がポリビニルアルコールの場合には、硫酸触媒の存在下にグルタルアルデヒド等のアルデヒド類によってアセタール化する方法が簡便である。

#### 【 0 0 3 2 】

次いで、上記微粉体を溶解するが中空糸膜のベースポリマーを溶解しない抽出溶媒によって中空糸膜中に残存する微粉体を抽出除去する。該粉体が抽出除去された跡に微孔が形成される。微粉体の抽出条件は、微粉体の 95 % 以上、好ましくは 100 % が抽出されるように設定する必要がある。微粉体はポリスルホンのマトリックス中に存在しているため、微粉体の種類と抽出溶媒の溶解性によって異なるが、微粉体単独での溶解条件よりもかなり厳しく設定され、抽出温度および溶剤濃度を高くし、しかも抽出時間を長くする必要がある。たとえば、酸化珪

素を抽出する場合であれば、抽出溶媒として5～20重量%の水酸化ナトリウム水溶液を使用し、抽出温度は60℃以上、かつ抽出時間は30分以上という条件で中空糸膜を処理することが必要である。なお、微粉体の抽出除去は紡糸工程で行っても良く、中空糸をモジュールとして成形した後、該モジュールの状態で行っても良い。

## 【0033】

上記のようにして製造された多孔質中空糸膜は、例えば棒やカセに巻き取った後に乾燥される。乾燥後の中空糸膜を所定の本数ずつ束ね、所定の形状のケースに収納された後、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等で端部を固定化することによって中空糸膜モジュールが得られる。中空糸膜モジュールとしては、中空糸膜の両端が開口固定されているタイプのもの、中空糸膜の一端が開口するように固定されており、他端が密封されているが固定化されていないタイプのもの等、種々の形態のものが公知である。

## 【0034】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

## 【0035】

## (実施例1)

ポリスルホン（アモコジャパン（株）社製UDELP1800。以下、これをPSfと略称する。）20重量%、エチレングリコール（以下、これをEGと略称する。）6重量%、酸化珪素（平均粒径4.5 $\mu$ m）18重量%およびN，N-ジメチルアセトアミド（以下、これをDMAcと略称する。）54重量%からなる紡糸原液を以下の手順により作製した。すなわち、EGをDMAcに溶解した後、シリカパウダーをホモジェッターを用いてDMAc中に均一に分散させ、得られた分散液にPSfを添加し、次いで、60℃にて8時間攪拌することによりPSfを溶解させ、酸化珪素が均一に分散した白色のスラリー状の紡糸原液を得た。

## 【0036】

上記の方法で得られた紡糸原液を脱泡した後、50℃に保ち、外径1.65m



m、内径0.8mmの2重環構造ノズルから、N、N-ジメチルホルムアミド（以下、これをDMFと略称する。）80重量%、水19重量%およびポリビニルアルコール（（株）クラレ社製PVA205。以下、これをPVAと略称する。）1重量%からなる注入液と共に50℃で吐出した。50℃・90%の加湿雰囲気の下、ドライゾーンを10cm走行させた後、凝固浴である50℃の水中に導入して中空糸膜を形成させた。紡糸速度は4.5m/minとした。

## 【0037】

次いで、得られた中空糸膜を98℃の温水で2時間洗浄して、中空糸膜中のDMAc、EGを抽出した後、グルタルアルデヒドを3g/lの割合で含有し、かつ硫酸を30g/lの割合で含有する60℃の水溶液に1時間浸漬してPVAを架橋させた。次に、中空糸膜を13重量%・80℃の水酸化ナトリウム水溶液に2時間浸漬して、中空糸膜中の酸化珪素を抽出除去した。さらに90℃の温水で2時間洗浄し、次いで45℃で16時間以上乾燥することにより、外径1.3mm、内径0.8mmの中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、純水透過速度が $135000\text{ L/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot 100\text{ kPa}$ 、分画粒子径が $2.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

## 【0038】

得られた中空糸膜を用いて、有効長が50cmの片端開放型のモジュール（有効膜面積 $3.5\text{ m}^2$ ）を構成し、河川水を凝集沈殿処理および砂濾過処理、塩素殺菌処理を行った後の水を原水として、表1に示す運転条件により外圧全量濾過方式による濾過試験を実施した。濾過速度は $24\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、一般的な分離膜の濾過速度の10倍以上の速度である。比較対照のため、分画粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、純水透過速度が $2400\text{ L/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot 100\text{ kPa}$ である中空糸膜を用いて同様に濾過試験を実施し、膜間差圧の推移を見た。試験結果を図1に示す。

## 【0039】

【表 1】

	分画 粒子径	濾過 速度 <sup>1)</sup>	濾過	逆洗方法	逆洗時 間
実施例 1 の分離膜	2.4 $\mu\text{m}$	24	30分	エア逆洗 (0.2Mpa)	1分
比較対照の分離膜	0.1 $\mu\text{m}$	24	30分	透過液 (0.2Mpa)	1分

濾過速度単位： $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 

## 【0040】

図 1 に示すように、分画粒子径が 0.1  $\mu\text{m}$  の分離膜では約 3 日で膜差圧の上昇（流量低下）が起こったのに対して、分画粒子径が 2.4  $\mu\text{m}$  の分離膜では約 1 ヶ月経過しても差圧の上昇がほとんど認められず、極めて安定した濾過を行うことができた。

## 【0041】

(実施例 2～6)

実施例 1 と同様にして製造した中空糸膜を用い、濁度 15～29 度の河川表流水を原水としてそれぞれ次の条件で処理を実施した。試験は、1 週間連続して処理したときに差圧上昇が 0.01 MPa 以下で推移できる濾過速度を測定した。試験結果を表 2 に示す。処理方法により分離膜の濾過速度に差はあるが、濾過液の水質は安定して得られた。

実施例 2：原水→分離膜濾過

実施例 3：原水→凝集処理→分離膜濾過

実施例 4：原水→凝集処理→沈殿処理→分離膜濾過

実施例 5：原水→凝集処理→沈殿処理→急速砂濾過→分離膜濾過

実施例 6：原水→凝集処理→急速砂濾過→分離膜濾過

## 【0042】

【表 2】

	分離膜濾過速度 ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ )	処理水の原水濁度(平均)
実施例 2	8	0.2
実施例 3	20	0.1
実施例 4	24	0.1
実施例 5	36	0.1
実施例 6	36	0.1

【0 0 4 3】

【発明の効果】

分画粒子径の大きな分離膜を用いた本件各発明の浄水の製造方法によれば、高い濾過速度を得ることができ、造水コストを大幅に削減することができる。

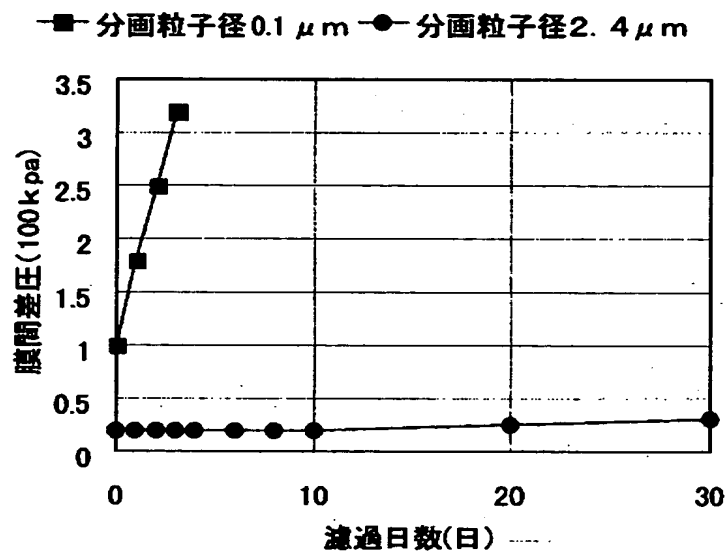
【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例および比較対象例の濾過試験の結果を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い水質の浄水を低い造水コストで安定して製造すること。

【解決手段】 水源からの原水を分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過する浄水の製造方法である。水源からの原水を凝集剤により凝集処理した後、分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の分離膜で濾過しても良く、沈殿処理または加圧浮上処理、砂濾過の工程を組み合わせても良い。さらにはオゾン処理、活性炭処理工程、塩素殺菌工程を組み合わせても良い。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地  
氏 名 株式会社クラレ